PCT

世界知的所有権機関 際事務局 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7

B01D 53/92, 53/56, 53/78, 47/00, F01N 3/04

(11) 国際公開番号

WO00/43109

(43) 国際公開日

2000年7月27日(27.07.00)

(21) 国際出願番号

PCT/JP00/00194

JP

A1

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

(22) 国際出願日

2000年1月18日(18.01.00)

(30) 優先権データ

特願平11/46896

1999年1月19日(19.01.99)

添付公開書類

(81) 指定国

国際調査報告書

(71) 出願人;および

(72) 発明者

市川弥太郎(ICHIKAWA, Yataro)[JP/JP]

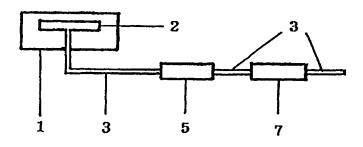
〒359-1141 埼玉県所沢市小手指町二丁目11番地の7

Saitama, (JP)

(54)Title:

EXHAUST GAS TREATING METHOD AND DEVICE THEREFOR, AND VEHICLES EQUIPPED WITH THE

(54)発明の名称 排気ガス処理方法とその装置及び之を装備する車両



(57) Abstract

An exhaust gas treating method and a device therefor, and vehicles equipped with the device, wherein a liquid-containing substance containing salts of nitrogen containing oxygen acid radicals is installed in an exhaust gas passage to treat exhaust gas having carbon-containing particles and nitrogen oxides for removal of these harmful components.

(57)要約

排気ガス通路に窒素の酸素酸基含有塩を含む液含有物を設置し、炭素含有粒子と 窒素酸化物を有する排気ガスを処理し、これらを除去する排気ガス処理方法と装 置及びこれを装備した車両に関するものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

カザフスタン セントルシア リヒテンシュタイン スリ・ランカ リベリア ΚZ SSSSSSSSSTTTTTTTTUUUUVY LK LR LS LT LR リベリア LS レベリア LS レソトアニア LU リトアニア LU ラトヴィア MA モロナコ MC モルドヴァ MD モルドヴァ MG マグドニア旧ユーゴスラヴィア #和国 FRAGB GB GE GB トルック トリニダッド・トバゴ タンザニア ウクライナ ウガンダ ワカンァ 米ウズベキスタン ヴェトナム ユーゴリカ共和国 ネアンバブエ テンマーク

1 明 細 書

排気ガス処理方法とその装置及び之を装備する車両

技術分野

本発明は排気ガス処理方法とその装置及び之を装備する車両に関する。背景技術

排気ガス中の環境汚染物質を減少させる手段に関しては、多くの実施又は提案がなされている。それらは発生源の装置又は運転操作の改善によるものと発生した排気ガスの処理によるものである。前者によりこれらの成分の発生はかなり抑制されてきたがそれのみで十分とは言い難く、依然として発生排気ガスの処理に拠る方法が求められて居る。

排気ガス中の環境汚染物質としては窒素酸化物、炭素含有粒子、一酸化炭素、 炭化水素等の燃焼に起因する物質が問題視され、特に窒素酸化物、炭素含有粒子 が内燃機関の排気で問題とされている。

内燃機関の排気で担持された固体触媒により窒素酸化物を除去する方法は三元 触媒として実用されているが、これは理論空燃比に精密に制御して、所謂ウィン ドウといわれる狭い空燃比の範囲でのみ可能で酸素過剰雰囲気のリーンバーンガ ソリンエンジンやディーゼルエンジンの排気ガスにはそのまま適用出来ない。

近時リーンバーンエンジンに適用されるNOx吸蔵還元型三元触媒システムが実用化されている (WO 93/08383, SAE paper 950809, Catalysis Today vol 27 (1 996) 63)が、燃料中の硫黄による性能の劣化の問題を有している。

窒素酸化物を含む排気ガス処理に熔融塩を使用する方法が開示されて居る(特公昭45-34564、特公昭51-5633、USP 3671185、USP 3718733、USP 3754074、USP 3817715号公報参照)。これらは熔融アルカリ金属炭酸塩で窒素酸化物を吸収除去するもので350℃以上等の高温度で行われる。自動車エンジンの如く運転条件の変動の激しいものの排気ガス処理で一定の成績を確保するのは困難であり、二酸化炭素の存在下では窒素酸化物の吸収除去率は低く、特に運転開始より排気ガス処理装置の

2

高い動作可能温度に到達するまでの初期浄化に問題がある。

排気ガス中の炭素含有粒子の除去は、フィルターによる捕集が有効で排出炭素 含有粒子を低減することが可能であるが、捕集した炭素含有粒子の処理の問題が あり、頻回のフィルターの交換を要したり、フィルター上に蓄積した炭素含有粒 子をフィルターに担持した触媒により酸化除去が試みられて居るが、温度の急激 な上昇によるフィルターの損傷が惹起したり問題を有している。

窒素酸化物の除去に排気ガス中の炭素含有粒子を用い、両者を同時に減少させるとして提案されている従来の方法は、固体触媒による為固体の炭素含有粒子の捕捉は十分ではなく、窒素酸化物の還元による減少も不十分である。

発明の開示

本発明は経済性や環境に関連して問題のある資材を消費せず、複雑な制御機構 も必要とすることなく、炭素含有粒子又は炭素含有粒子及び窒素酸化物を含有す る排気ガスにおいて炭素含有粒子又は炭素含有粒子と窒素酸化物を捕捉し、比較 的低い温度で除去する方法とその装置と之を装備する車両を提案するものである。

本発明における炭素含有粒子とは一般にパティキュレート (particulate)、スモーク (SM)、煤、カーボン、微粒子とも呼ばれるもので、その組成は固形炭素、未燃燃料、潤滑油、サルフェイト、結合水等からなっている。又窒素酸化物は一酸化窒素 N_0 、二酸化窒素 N_0 、からなり一部一酸化二窒素 N_0 O及び三酸化二窒素 N_0 O3 をふくむ。

従来提案されている窒素酸化物を排気ガス中の炭素含有粒子で還元して窒素酸化物と炭素含有粒子を同時除去する方法の低い低減率は、例えばディーゼルエンジンのターボ過給機を経由した排気ガスは300℃以下と温度が低く、空気より酸素濃度の低い排気ガス中において、固体触媒上での炭素含有粒子との一過性の短い接触時間では窒素酸化物との反応が十分進行しないことによる。

本発明は排気ガス発生源からの排気通路に排気ガス中の炭素含有粒子と反応可能な液含有物を有する反応帯装置を設置し、液含有物により炭素含有物を捕捉し、液含有物中の窒素酸素酸基含有塩と反応せしめ、炭酸基含有塩等の炭素含有粒子との反応生成物を生成せしめ、これら炭酸基含有塩を含む該液含有物は排気ガス

3

中の窒素酸化物を吸収反応し、窒素の酸素酸基含有塩を生成し、炭素含有粒子との反応能力を回復する。結果として窒素酸化物と炭素含有粒子の両者を減少する。本発明に於いて反応帯とはReaction zoneの意で目的とする機能を有する反応の場を包括的に表現し、その形状を特定するものではない。

本発明において対象とする排気ガスは炭素含有粒子、一酸化炭素、炭化水素等の還元性物質と窒素酸化物を含有するものであれば良く、他に酸素、水蒸気を含んでもよく、内燃機関、特にディーゼルエンジンの排気ガスに有利に適用される。

図面の簡単な説明

図1は本発明の排気ガス処理を実施する装置の構成概念図である。図2は本発明の排気ガス処理を実施する別の装置の構成概念図である。図3は本発明の排気ガス処理を実施する別の装置の構成概念図である。図4は本発明の排気ガス処理を実施する別の装置の構成概念図である。図5は本発明の排気ガス処理を実施する反応帯の断面を示す説明図である。図6は本発明の排気ガス処理を実施する反応帯の断面の別の一例を示す説明図である。図7は本発明の排気ガス処理を実施する反応帯の断面の別の一例を示す説明図である。図8は本発明の排気ガス処理を実施する反応帯を置と後処理装置の組合せの一例を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に於いて使用される液含有物としては、使用条件下で少なく共一部に液 状表面を有し、炭素含有粒子を付着捕捉し得るもので、液、もしくは液と固体からなる固液混合物を包含する。固体としては塊状、粒子状、粉末状のいずれでもよいが粒子、粉末が好ましい。かかる固液混合物は流動性を有する懸濁液でも流動性が無い場合も含まれるが、一般に流動性を有する場合が好ましい。固液混合物に於いて固体と液の割合は上記作用を有すればいかなるものでもよい。流動性ある懸濁液を構成する固体の含有割合は粒径や形状にもよるが一般に50容量%以下、通常40容量%以下である。

本発明に於いて液含有物に含有され、炭素含有粒子と反応して二酸化炭素、炭酸基含有塩を生成する活性成分は窒素の酸素酸基含有塩からなる。この窒素の酸

4

素酸基は一般に亜硝酸基NO2 - 及び/又は硝酸基NO3 - で、特に硝酸基が好ましい。これらは本発明の操作条件下、要すれば酸素の存在で窒素酸化物を吸収、反応することによっても生成する。該塩は他に陰イオン基を有してもよく、例えば、水酸基をもつ塩基性塩、オキソ橋を有する多核塩、窒素酸素酸基より少ない炭酸基等も含まれる。同様に炭酸基含有塩も炭酸基CO3 - - を含むもので、他に陰イオン基を有してもよく、例えば、水酸基をもつ塩基性塩、オキソ橋を有する多核塩、炭酸基より少ない窒素酸素酸基等も含まれる。

炭酸基含有塩は窒素の酸素酸基含有塩に比し一般に融点が高く、溶解性が低いので本発明条件下の溶解量は窒素の酸素酸基含有塩の液中の含有量を超えない低い値である。本発明では溶解量は溶解量零を含む。例えば硝酸リチウムと硝酸カリウムの共融混合物中の炭酸ナトリウムの160℃における溶解度は0.001モル%である。従って液への溶解量を超える炭酸基含有塩は固体粒子として固体を形成し、固液混合物として挙動する。

本発明の液含有物に固体が含まれる場合、該固体には窒素の酸素酸基含有塩は含まれても少量である。一般に窒素の酸素酸基含有塩、水等の液状媒体等は主として液相に存在し、炭酸基含有塩、酸化物、難溶性の水酸化物、燐酸基含有塩、硼酸基含有塩、硫酸基含有塩、亚硫酸基含有塩、硫酸水素基含有塩等の難溶性化合物が混在する場合、これらは主として固相に存在する。

炭素含有粒子の様な固体含有物を反応対象とする窒素の酸素酸基含有塩は液として効果的に捕捉反応するが、窒素酸化物のごとき気体若しくはその液相への溶解物を吸収反応対象とする炭酸基含有塩等の固体は固相の状態でも効果的に比較的低い温度で吸収反応し目的を達する。

本発明においては操作条件下で所望の状況が現出すればよく、はじめから窒素の酸素酸基含有塩を仕込んでも、窒素酸化物と要すれば酸素と共に反応して窒素の酸素酸基含有塩を形成し得るものを仕込んでもよく、混合して用いてもよい。この様な窒素の酸素酸基含有塩を生成し得るものとしては酸化物、水酸化物、硝酸より弱い酸基含有塩、例えば炭酸基含有塩、炭酸水素基含有塩、有機酸基含有塩、燐酸基含有塩、硼酸基含有塩、ケイ酸基含有塩、アルミン酸塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

5

上記窒素の酸素酸基含有塩を構成する陽イオンとしては操作条件下で排気ガス中に含まれている窒素酸化物と要すれば酸素と共に反応して窒素の酸素酸基含有塩を作りうるものであればよい。この様なものは一般に塩基性を示すものでかかる陽イオンの指標としてはイオンポテンシャルゆの平方根が2.2以下で示される(G. H. Cartledge J. Am. Chem. Soc. Vol. 502855~2872(1928)参照)。例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の第1族金属イオン、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛等の第2族金属イオン、アルミニウム、スカンジウム、イットリウム、希土類金属イオン例えばランタン、プラセオジウム、セリウム、ネオジム、サマリウム等の第3族金属イオン等が用いることができる。これらに於いて、一般に第1族金属イオン、又は第2族金属イオンであり、好ましいのはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、特に好ましいのはマグネシウム、カルシウム等の金属イオンである。これらは単独でも二種以上

本発明における液は熔融液若しくは溶液の状態で用いられる。高濃度の液組成が可能な点で熔融液が好ましい。亜硝酸塩や硝酸塩は比較的低温で共融混合物を構成するものが数多く知られており、これらの混合物を用いることにより、比較的低温より熔融液状態の液を形成することが出来る。

の混合物としても、複塩、錯体を構成しても良い。

更に液含有物中に水の存在は液相の形成に有効であり、特に結晶水を有する窒素の酸素酸基含有塩及び炭酸基含有塩は好ましい。結晶水を有する塩は無水塩より遥かに低い融点を有するものがあり、例えば無水硝酸カルシウムの融点が561℃であるのに対し、硝酸カルシウム四水塩は42.7℃であり、硝酸マグネシウム六水塩は90℃の融点を示し、低温で熔融して液を形成し、100℃以上の高温においても液として存在しうる。液含有物を構成しうる組成を水に溶解又は分散して装入した場合、運転開始後水が溜去され、操作温度に於いてはその平衡水分を保つ。運転休止時にも接する雰囲気中の水分が吸収され、要すれば系外より水を加えて常温付近の低温においても液状を保つ系を構成することができる。更に水の存在は系の安全性を高める上でも有効である。水の量は本発明の目的が達成されればいかなる量でもよい。系の組成や温度により異なるが全液含有物重

量に対し、一般に1%以上、好ましくは5%以上上限は特にないが、通常50%以下、好ましくは30%以下である。例えば硝酸マグネシウムの場合、200℃に於いて飽和液中に約14%の水分を含有している。

又液状媒体として操作条件下で液状を示す物質も使用しうる。例えば燐の酸素酸、若しくはその塩、硫酸水素塩、ピロ硫酸塩等が挙げられる。具体的にはオルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、オルトリン酸二水素カリウム (KH2PO4)、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム等があげられる。これらの量は本発明の目的を阻害しない範囲であればよい。

操作条件下に於いて、窒素の酸素酸基含有塩の液中の全塩に対する濃度は目的 を達する濃度であればよく、一般に5モル%を越え、好ましくは20モル%以上、 特に好ましくは50モル%以上である。

本発明を低温で円滑に行う為には触媒の存在が有効である。この様な触媒として可変原子価金属、若しくは貴金属、又はそれらの化合物が用いられ、かかるものとして例えば銅、バナジウム、コバルト、ニッケル、モリブデン、セリウム、銀、鉄、マンガン、鉛等の元素、若しくは化合物、それらの組み合わせがあげられる。これらは該液状物に溶解しても分散懸濁しても、固形の担持体として該液含有物で濡らした状態でも良い。又白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム等の白金族金属を元素、化合物として、又は担体、例えばアルミナ等に担持したものを該液含有物に溶解若しくは分散懸濁しても、固形の担持体として該液含有物で濡らした状態でも用いられる。更に反応帯の捕集帯充填物それ自身をかかる触媒物質で構成しても又該捕集帯充填物にこれら触媒を担持してもよい。これら触媒を溶解若しくは分散懸濁して使用する場合、その量は特に限定しないが、一般に液含有物に対する重量百分率として0.001%~20%、好ましくは0.1%~10%である。

液含有物の使用量は本発明の目的が達成されればいかなる量でも良いが、汚染物質の所望の除去率や排気ガス処理能力の所望の持続時間により異なる。内燃機関の場合、一般に排気容量1リッター当たり0.1リッター以上、好ましくは0.2リッター以上であり、上限は特にないが一般に20リッター以下、好ましくは10リッター以下である。

7

本発明の装置において反応帯における操作温度は、本発明の目的を達しうる温度であればよいが、一般に100℃を越え、好ましくは150℃以上である。上限は操作可能で実質的に窒素酸化物の吸収が行われ、窒素の酸素酸基含有塩の分解によるその放出のない温度であればよいが、その温度は該液状物の成分により異なる。一般に400℃を越えず、好ましくは350℃以下、特に好ましくは300℃以下である。

この様な温度は流入する排気ガスの温度と量により変化するが、反応帯の設置場所にも関わる。所望の反応帯の温度を実現するために電熱もしくは燃焼による熱風等公知手段による加熱する事も、水蒸気又は過熱水蒸気を外壁を介して、又は系内に直接導入して加熱してもよい。又適切な温度に保持するため、要すれば冷媒、水または空気等により公知方法により冷却することも、又系内に直接水を装入することにより冷却してもよい。

本発明は加圧下、常圧、減圧何れでも実施することが出来るが、一般に常圧若しくは若干の加圧下で行うことが適当である。

本発明を実施する場合、反応帯装置の形式は該液含有物と排気ガスが緊密に接触し、目的を達しうればいかなるものでも良いが、例えば、該液含有物が流動性を有する場合、反応帯装置に液溜を設け、この液含有物中若しくは液含有物表面近傍に排気ガスを装入して接触せしめ、更に該液含有物を排気ガスが飛沫同伴してその下流の捕集帯充填物の表面に散布し、該液含有物の大きな表面積を有する接触面を構成する構造とし、炭素含有粒子及び/又は窒素酸化物を効率的に捕捉せしめる。下流とは排気ガスの流れに於いて下流を意味し、重力の方向での上下を意味しない。液溜には液含有物と排気ガスとの接触を促進するため公知の攪拌手段を設けて攪拌しても、充填物、超音波等、気液接触を促進する物理的手段を加えても良い。捕集帯充填物は接触面積を大きくする手段として在来公知の充填物のいかなる物でも良く、例えば球、円筒、リング、サドル、ベル、繊維毛、網、ラッシヒ環、モノリスハニカム等が挙げられる。モノリスハニカム、ラッシヒ環、縄、繊維毛等が圧力損失も少なく好ましい。

反応帯装置の構成材料としては使用条件下で耐久性のある材質が求められるが 一般に鉄、銅、ニッケル、クロム、モリブデン、チタン若しくはその合金、特に

8

ステンレス鋼、モネル合金、インコネル、ハステロイ A, B, C, D, F, 等の金属、シリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、シリコンカーバイト、シリコンナイトライド、コージェライト、スポジュメン等のセラミックス、ポリパーフロロアルキレン、ポリパーフロロアルキレンオキサイド等のプラスティックス等を用いることができる。

この様な反応帯は単段でも直列若しくは並列に二個以上連結して構成しても良く、又継続して後処理装置を設置しても良い。かかる後処理装置の機能としては反応帯からのミストや汚染物質の残りの処理にあり、装置としては例えば前記のごとき反応帯装置と同様の構造のもので捕集媒体として水を用いても、用いることなく、下流の捕集帯と共にミストをキャッチしても、木炭、コークス、活性炭等の固形炭素を充填した後処理装置を用いても良い。その際炭素と共存して窒素酸化物の吸収、反応を促進する公知の触媒、例えばカリウム等のアルカリ金属、銅、セリウム、バナジウム、モリブデン等の元素又は化合物を添加してもよい。又残存窒素酸化物の後処理にNO、吸蔵還元型三元触媒システムを用いても良い。

排気ガス中の窒素酸化物は発生源の条件にもよるが、一般に一酸化窒素NOが主となっている。これは吸収されにくいが、二酸化窒素NO2の場合は遥かに吸収されやすい。従って本発明の装置に装入される排気ガス中の窒素酸化物は二酸化窒素リッチになっていることが好ましい。このような $NO \rightarrow NO$ 2の手段としては、排気ガス中の残留酸素、若しくは更に外部より空気を装入して酸化が好ましく適当な酸化触媒の存在で行われる。

酸化触媒としては適切な担体に担持された固体触媒が有利に用いられる。かかるものとして例えば白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、レニウム、銀、銅、セリア(CeO2)、酸化マンガン、BaO-CuO 二元酸化物、ランタンコバルトペロブスカイトLaCoO3、五酸化バナジウム及びそれらの混合物若しくは複合化合物等を公知の担体、例えばアルミナ、シリカ、マグネシア、チタニヤ、ジルコニヤ、シリカアルミナ、コージェライト、スポジュメン、シリコンカーバイト、耐熱合金、例えばステンレス鋼、クロム鉄合金等の担体に担持して使用される。担体の形状としては球、円筒、リング、サドル、ベル、ラシッヒ環、モノリスハニカム等公知のものが用いられるが、炭素含有粒子の蓄積閉塞を回避する

9

ためモノリスハニカム等のフロースルー(Flow-Thru)型の構造体が適当である。

酸化触媒による一酸化窒素の酸化は一般に100℃乃至500℃、特に200 ℃乃至450℃で行われる。酸化反応器に装入される排気ガスの温度が低い場合 通常の加熱手段、例えば電熱、燃焼ガス等の加熱源による加熱や排気ガス源の運 転条件の調整、例えば内燃機関のスロットリングにより排気ガス温度を上昇させ ることが出来る(S. A. E. Report No830085 (1983))。

本発明に於いては、排気ガス中の還元性物質としての炭素含有粒子、一酸化炭素、炭化水素等と酸化性物質、即ち被還元性物質としての窒素酸化物と酸素等との直接若しくは間接的な反応により、これらの排気ガス中の物質は二酸化炭素及び窒素、水に変換される。従ってこれらの還元性物質と窒素酸化物の系外えの放出を許容限度以下に減少させるためには還元性物質と窒素酸化物との間には量論的にバランスがとれることが好ましい。

長時間に亘り還元性物質が不足するときは液含有物中の炭酸基含有塩等の窒素酸化物吸収能を有する物質が不足して窒素酸化物を消去することができず、最終的に系外に放出されてしまい、排気ガス浄化の目的を達する事ができない。又窒素酸化物が不足すれば液状物中の窒素の酸素酸基含有塩が不足して排気ガス中の炭素含有粒子やその他の還元性物質を十分消去できず系外に放出される。この様に炭素含有粒子等の還元性物質と窒素酸化物の比は系外に放出される排出ガスの質を決めるものであり、適切に保つことが好ましい。本発明の装置に流入する排気ガス中の炭素含有粒子と窒素酸化物の比をコントロールする方法として、例えば内燃機関の場合、排気ガス循環(E. G. R.)、燃料噴射圧力の変化、燃料噴射時期の調整等の手段が使用される。又炭素含有粒子等の還元性物質が不足する場合はメタン、LPG、燃料油等の炭化水素やメタノール、エタノール等のアルコール類、水素、一酸化炭素等の還元性物質を液含有物を有する反応帯に流入する排気ガスに系外より添加してもよい。又燃料等の触媒反応若しくは不完全燃焼で発生させた炭素微粒子を流入させてもよい。

更に残存窒素酸化物の除去に前記固形炭素による後処理装置やNO_x 吸蔵還元型 三元触媒システムを適用しても良い。 排気ガス処理手段において、燃料に含まれる不純物例えば硫黄によりその手段の有効性の持続する時間が著しく左右されることが知られている。硫黄含有量の多い燃料が使用されるディーゼルエンジン等の排気ガス処理においては固体に担持された触媒は十分な触媒ライフを示さないことが多い。

之に対し本発明の液含有物は担体による担持量の制限のある固体担持触媒と異なり、反応帯容量を充分大きくすることにより、被処理排気ガス中の硫黄酸化物に比して相対的に著しく多量に存在させることが可能となり、多量の排気ガスを処理してSOxを吸収しても尚窒素酸化物及び炭素含有粒子を処理する能力を長期に亙り保持継続しうる。又長時間使用し排気ガス処理能力が低下した場合、内容物の一部又は全部を抜き取り、新たに所望の液含有物か、又は之を形成し得る組成物を装入することにより、安価に容易に回復することができる。

更なる窒素酸化物の除去に本発明の反応帯の下流に固体担持触媒、例えばNOx吸蔵還元型三元触媒システムをつけた場合、硫黄酸化物や炭素含有粒子の大部分が本発明の反応帯において既に除去されているため、ディーゼルエンジン排気ガスの場合でも長い浄化機能の維持が期待される。

本発明装置に於いて炭素含有粒子と窒素の酸素酸含有塩の存在による爆発の危険性は、温度、組成特に水分、雰囲気を適切に管理することにより安全に回避し得る。急激な温度上昇が予知されたときは水若しくは水蒸気を急速に系内に噴出させて防止することができる。

次に本発明の排気ガス処理装置の構成及びその動作を図面を参照して説明する。本発明はこれらに限定されるものではない。又ここでは内燃機関の排気ガス処理について説明するが、排気ガスの発生源について限定されるものではない。

図1は本発明の排気ガス処理を内燃機関に於いて実施する装置の構成概念図を しめす。図1においてエンジン1の排気マニホルド2より排気ガス通路3に液含 有物を有する反応帯装置5が接続され、これらを通過した排気ガスは消音器7を 経由して大気中へ放出される。

図2は本発明の装置の構成の別の概念図を示す。図1に於ける液含有物を有する反応帯装置5と排気マニホルド2の間に酸化反応器4を設置したものである。

図3は本発明の装置の構成の別の概念図を示す。図1に於ける反応帯装置5と

1 1

消音器7の間に後処理装置6を設置したものである。

図4は本発明の装置の構成の別の概念図を示す。図2に於ける反応帯装置5と 消音器7の間に後処理装置6を設置したものである。

図5は本発明の液含有物を有する反応帯装置の概略説明図の一例を示す。本装置は下部に少なくとも一ケの液溜16を有し、それに接して排気ガス吹込口9が上部から開口し、液溜中の液含有物表面に排気ガスが直接接触し得る。液溜下部には液排出口18、液溜の上部に充填物又はハニカム等よりなる捕集帯10が設置される。排気ガスに随伴する液含有物の飛沫の捕捉と飛沫の捕集帯充填物表面への展開付着により液含有物表面を形成、排気ガスと緊密な接触がなされ、金属、ガラス、セラミックス、耐熱性ポリマー等から成るフィルター19を経て排気ガス流出口11に通じている。捕集帯に温度検出部15、液溜の液含有物中に温度検出部15及び粘度検出部12、装置下部に所定温度に保持するための電気ヒーター21、外周には緊急時水注入にも使用される液流入口14が設置される。

図6は図5の装置で捕集帯の下部を液溜の液含有物中に浸積した用例を示す。

図7は本発明の液含有物を有する反応帯装置の別の一例を示す概略説明図である。排気ガス流入口8からの排気ガスは周辺部を下降して液溜16の液含有物表面に接触し、中心円筒部を上昇し、上部に設けた捕集帯10を経由しフィルター19を経て排気ガス出口11に到る。外周及び下部にジャケット13を設け、排気ガスバイパスバルブ22を介して排気ガスバイパス17に連結される。

図8は反応帯装置とミスト捕集能を有する後処理装置の組合せの概略説明図である。反応帯装置5を通過し、要すれば排気ガス冷却器25により冷却された排気ガスは後処理装置6に入る。後処理装置6は反応帯装置5と同様の形式でもよく、ミスト捕集媒体として水を使用するとき、水は貯槽23より導管33により連続的に又は間欠的に後処理装置6に導入される。導入位置は捕集帯36上部38、又は下部、液溜39、排気ガス流入口34から排気ガス吹込口35の間の何れでもよい。ミストを捕集して液溜39に溜まったミスト含有水は液面センサー20の情報に基づき、反応帯装置5に連続的又は間欠的に送ってもよい。要すれば液溜39の内容物を中間槽24に移し、ポンプ(図示せず)又は圧空バルブ30を介して加圧空気により送る。導入位置は6の場合と同様である。後処理され

1 2

た排気ガスは排気ガス流出口37を経て流出する。之等反応帯装置5个の水導入システムは緊急時の水導入による安全の確保及び運転終了時の水導入による該液含有物の固化を防止することにより運転再開時の液含有物による速やかなる排気ガス処理能を確保しうる。

次に本発明の液含有物選択の予備的検討として液含有物試料と炭素含有粒子の試験管による小規模実験を行った。

液含有物の試料を少量(約1g)試験管にとり、所定の温度に加熱し、液状となし、水分の溜出がある時はそれが終ってから炭素含有粒子をスパチュラ1杯 (約10mg) を加えた。発泡はN2、CO2 を含むガス、白色の固体分散粒子は炭酸基含有塩である。実験結果は次の通り。

実験番号 試料組成

1	$Mg(NO_3)_2$	• 6H ₂ 0	240℃に加熱、無色透明の易流動	動性の熔融
			液とし、これに炭素含有粒子を加え	ž. 260
			℃~300℃に加熱すると盛んに	発泡し、
			30分程度で黒色は無くなり、白色	色の固体分
			散粒子を含む熔融液となった。	

結果

Ca(NO₃) 2 • 4H2 0 260℃~270℃の無色透明流動性の融液に炭素含有粒子を加えると盛んに発泡し、
 60分程度で黒色は無くなり白色の固体分散

粒子を含む熔融液となった。

- 3 KNO₃ + 水分溜出して240℃~280℃の無色透明 Ca(NO₃)₂・4H₂0 のさらさらした溶融液に炭素含有粒子を加え (モル比 1:1) たら発泡、少量のCu(NO₃)3H₂Oを加えると更に発泡が盛んになった。
- 4 KNO3 + 常温より昇温し240℃~280℃で水分が Mg(NO3)2 6H20 溜出、無色透明のさらさらした熔融液となし (モル比 1:1) これに炭素含有粒子を加えると発泡、CO2 を含むガスを放出、その状態は実験番号3より盛んであった。

		1 3
5	H ₃ PO ₄ +	常温ではNaNO₃は固体状で液状の燐酸中
	N a N O 3	に沈殿しているが、昇温して260℃に保つ
	(重量比 10:1)	と完全に溶け無色透明の溶液となった。これ
		に炭素含有粒子を加えると盛んに発泡。
6	KH ₂ PO ₄ +	280℃~340℃に昇温して融解し、これ
	KNO ₃	に炭素含有粒子を加えると盛んに発泡。
	(重量比 2:1)	
7	K H S O 4 +	240℃で完全に透明に融解し、これに炭素
	K N O 3	含有粒子を加えると発泡。
	(重量比 2:1)	
8	K N O 3 +	210℃で透明に融解し、これに炭素含有粒
	$Z n(NO_3)_2 \cdot 6H_2 O$	子を加えると盛んに発泡。
	(モル比 2:1)	
9	K N O 3 +	210℃で融解、これに炭素含有粒子を加え
	AL(NO ₃) $_3 \cdot 9H_2$ 0	ると盛んに発泡。
	(モル比 1:1)	
1 0	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2 +$	水分を溜出し、溶融液となしたものに240
	$La(NO_3)_{3} \cdot 6H_2 O$	℃~260℃で炭素含有粒子を加えると盛ん
	(モル比 1:1)	に発泡。
1 1	$La(NO_3)_{3} \cdot 6H_2 O$	水分を溜出し無色透明の熔融液となったもの
		に240℃で炭素含有粒子を加えると盛んに
		発泡、30分程度経過すると白色の固体分散

次に本発明装置を用いた車両によるテストの実施例を図2、図5により説明する。本発明はこれらに限定されるものではない。

粒子が生成。

実施例1

図2に於いて酸化反応器4はセラミックモノリス坦体に白金を0.5重量%坦持させた触媒を有する。図5の反応帯装置の液溜16に硝酸マグネシウム六水塩

1 4

385g、塩基性炭酸マグネシウム183gを水500gと共に装入、反応帯装 置の捕集帯10に銅網約630gを充填、図2においてディーゼルエンジン1 1 8 0 0 c c) より発生した排気ガスは排気マニホルド2、排気導管 3より酸化反応器 4 を経て、反応帯装置 5 に入る。このとき酸化反応器 4 の温度 は約200℃以上に保たれた。更に排気ガスは図5に於いて排気ガス流入口8を 経由して上記組成の液含有物に接触する。次いで排気ガスは液含有物の飛沫を同 伴して上昇し、前記捕集帯10を通過するが、その際液含有物の飛沫は捕集帯充 填物に捕捉され、充填物表面は液含有物で濡らされる。排気ガス中の炭素含有粒 子と窒素酸化物は液溜及び捕集帯の濡れた表面で上記液含有物に接触、吸収反応 して除去され、それらの減少した排気ガスは消音器7を経て外部に放出される。 エンジン始動より次第に反応帯装置の内温は上昇し、遊離の水分が殆ど溜去され、 更に上昇して約185~190℃に保って運転を継続した。放出排気ガス中の窒 素酸化物の除去率は76%で炭素含有粒子による黒煙は認められなかった。反応 帯装置を内温約80~98℃に保って稼働した場合、窒素酸化物と黒煙の除去は 不十分であった。又内温を約400℃以上に上昇させると、かえって窒素酸化物 が増加して排気ガスの窒素酸化物の除去の目的を果たせない結果となった。

実施例2

実施例1と同様の装置の液溜部に硝酸マグネシウム六水塩385g、塩基性炭酸マグネシウム183g、水300gを仕込み、捕集帯を硝酸カリウム101gと炭酸カリウム46g、水200gの混合物で予め濡らして、実施例1と同様にして内温は約200~220℃で行った。放出排気ガス中の窒素酸化物の除去率は平均約72%で炭素含有粒子による黒煙は認められなかった。

実施例3

捕集帯の充填物に316ステンレス鋼金網を使用した以外は実施例1と同様の装置で液溜と捕集帯に夫々硝酸カリウム101g、硝酸マグネシウム六水塩256g、炭酸カリウム138g、硝酸銅三水塩5g、五酸化バナジウム5gを加え、実施例2と同様にして、内温は約240℃~260℃で行った。放出排気ガス中の窒素酸化物の除去率は平均約73%で炭素含有粒子による黒煙は認められなかった。

1 5

実施例 4

実施例3と同様な装置で捕集帯の316ステンレス鋼金網充填物に白金0.5 重量%担持アルミナビーズ固体触媒を225gを加えた。液溜には硝酸マグネシウム六水塩256g、塩基性炭酸マグネシウム274g、炭酸ナトリウム159g、水500gを入れ、実施例2と同様にして内温は約230℃~250℃で行った。放出排気ガス中の窒素酸化物の除去率は平均約71%で炭素含有粒子による黒煙は認められなかった。

実施例5

実施例1と同様な装置で捕集帯にセラミックハニカムを垂直に設置した。液溜には硝酸カリウム101g、硝酸カルシウム四水塩236g、炭酸カリウム138g、硝酸銅三水塩10g、五酸化バナジウム10g、水400gを入れ、実施例2と同様にして内温は約250℃~270℃で行った。放出排気ガス中の窒素酸化物の除去率は平均約70%で炭素含有粒子による黒煙は認められなかった。

長時間の運転により排気ガス中の硫黄酸化物が液含有物中に硫酸塩として吸収蓄積して液含有物の排気ガス処理能力が低下してくる。これは化学分析や液含有物中の固形物の増加として粘度計の様な物理的な方法でも検出しうる。この様な粘度計はスラリーに適用しうる回転粘度計、振動粘度計等の公知の粘度計が用いることができる。同一温度条件下で硫酸塩の蓄積のない初期の粘度に対し10~50倍に粘度が上昇した場合、不溶性硫酸塩の容積濃度は45~50%となり液状物としての流動性が劣化する。この内容物の交換は水を加え内部を希釈洗浄して外部に取り出し、新たに組成物を入れて行われる。この際カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の難溶性の硫酸塩を生成するものはスケールを形成しやすい。液溜等の反応帯の内面をポリパーフロロアルキレン樹脂やポリパーフロロアルキレンオキサイド樹脂等の耐熱性のコート材でコートすることによりスケール付着を軽減しうる。

液含有物の存在によらないで担体にアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む 化合物例えば炭酸塩を担持した固体触媒を前記液状物を有する反応帯の代わりに 設置した場合、排気ガスの窒素酸化物の吸収は短時間の間に飽和して、以後継続

16

しても窒素酸化物の吸収は不十分で放出される。又炭素含有粒子の捕捉も殆ど行われずその低減は不十分である。

産業上の利用可能性

本発明によれば排気ガス通路に炭素含有粒子や窒素酸化物と反応しうる液含有物を有する反応帯を設置することにより残留酸素や水蒸気の存在にもかかわらず、排気ガス中の炭素含有粒子と窒素酸化物を同時に除去し、これらを含有する排気ガスの浄化を行うことができる。

本発明は排気ガスを被処理物である炭素含有粒子及び窒素酸化物に対して相対的に大量の液含有物で処理することにより、複雑な制御機構は必ずしも必要なく簡便に実施しうる。

更に現行の排気ガス規制不適合の中古車に簡単な改造で、本発明装置を装備することにより規制値を達成することが期待される。

17 請求の範囲

- 1. 炭酸基含有塩の溶解量をこえる窒素の酸素酸基含有塩を含有する液、及び窒素酸化物を吸収し窒素の酸素酸基含有塩を生成しうる固体を有し窒素の酸素酸基含有塩を含有する液から選ばれた少なくとも一つの液を有する液含有物を排気ガス通路に設置した排気ガス処理装置。
- 2. 該液含有物が炭酸基含有塩の溶解量を超える窒素の酸素酸基含有塩を含有する液を有する液含有物である請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 3. 該液含有物が窒素酸化物を吸収し窒素の酸素酸基含有塩を生成しうる固体を有し窒素の酸素酸基含有塩を含有する液を有する液含有物である請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 4. 該窒素の酸素酸基含有塩が硝酸基含有塩を含む請求項1記載の排気ガス処理 装置。
- 5. 該固体が炭酸基含有塩を含む固体である請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 6. 該液が熔融液である請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 7. 該液が水を含む請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 8. 該窒素の酸素酸基含有塩が水和塩である請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 9. 該窒素の酸素酸基含有塩及び該窒素の酸素酸基含有塩を生成しうる固体の少なくとも一つがイオンポテンシャルの平方根が2. 2より小である少なくとも一つの金属イオンを含む請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 10. 該窒素の酸素酸基含有塩及び該窒素の酸素酸基含有塩を生成しうる固体の 少なくとも一つが周期律表第一族、第二族、希土類を含む第三族から選ばれた少 なくとも一つの金属イオンを含む請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 11. 該窒素の酸素酸基含有塩及び該窒素の酸素酸基含有塩を生成しうる固体の 少なくとも一つがナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムから選ば れた少なくとも一つの金属イオンを含む請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 12. 該窒素の酸素酸基含有塩及び該窒素の酸素酸基含有塩を生成しうる固体の 少なくとも一つがマグネシウム及びカルシウムから選ばれた少なくとも一つの金 属イオンを含む請求項1記載の排気ガス処理装置。

- 13. 白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、レニウム、銅、ニッケル、バナジウム、及びそれらの混合物、合金、化合物の少なくとも一を有する触媒の存在で該液含有物と該排気ガスの接触がなされる請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 14.100℃以上の温度で運転される請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 15、400℃未満の温度で運転される請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 16.350℃未満の温度で運転される請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 17. 炭素含有粒子と窒素酸化物を有する排気ガスに窒素の酸素酸基含有塩を含む液含有物を100℃以上、350℃を超えない温度で接触せしめ、該窒素の酸素酸基含有塩を少なくとも部分的に炭酸基含有塩に変化せしめ、該炭酸基含有塩は窒素酸化物との反応により少なくとも部分的に窒素の酸素酸基含有塩を再生することからなる排気ガス処理方法。
- 18. 少なくとも一部が熔融状態又は液状媒体に溶解した状態である窒素の酸素酸基含有塩と、排気ガス中の窒素酸化物と反応しうる炭酸基含有塩とが、互いに緊密に接触しうる状態で存在している系から成る排気ガス処理装置。
- 19. 排気ガス導入開口部が液含有物中及び液含有物表面近傍の少なくとも一つに存在する液溜と液含有物飛沫を捕捉し、排気ガスと液含有物の接触表面を構成する捕集帯より成る反応帯装置と、これより排出された排気ガスの導入開口部が水中及び水表面近傍の少なくとも一つに存在する液溜と水飛沫を捕捉し、排気ガスと水との接触表面を構成する捕集帯より成る後処理装置と、これに水を供給し、排気ガスと接触した水を反応帯装置に送る手段から成る請求項1記載の排気ガス処理装置。
- 20. 請求項1記載の排気ガス処理装置を装備した車両。

 $1 \angle 4$

図 1

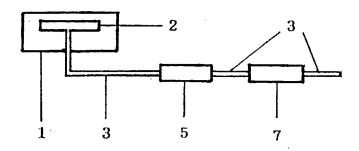
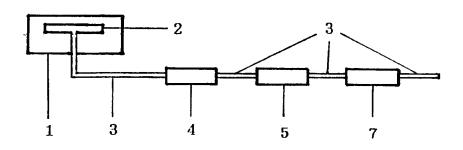


図 2



. 図 3

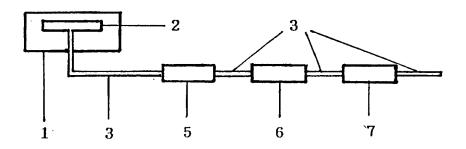
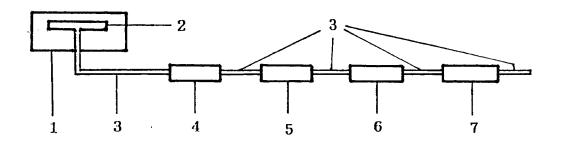


図4



			•
		i.	
		•	
		•	•

≥ / 4

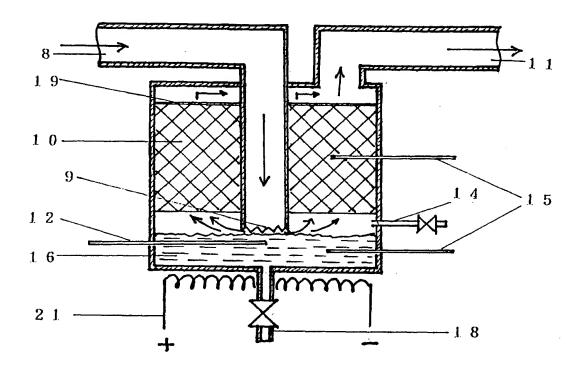
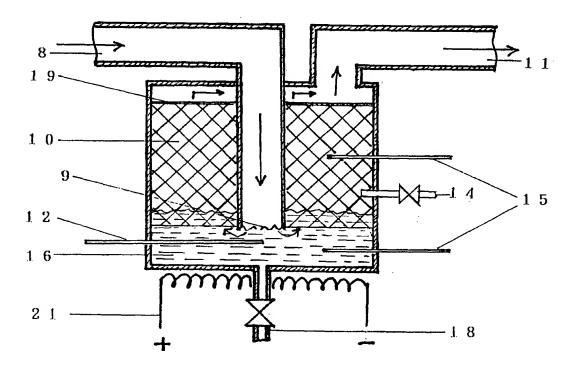
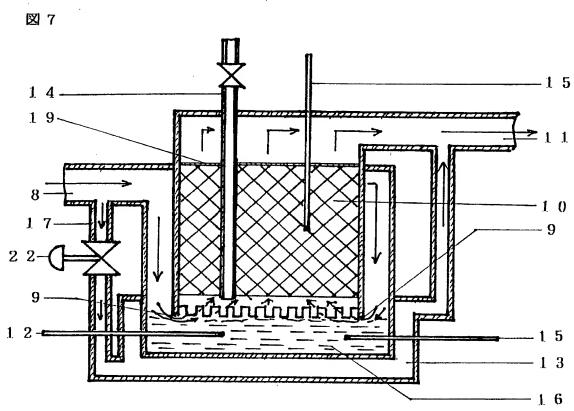


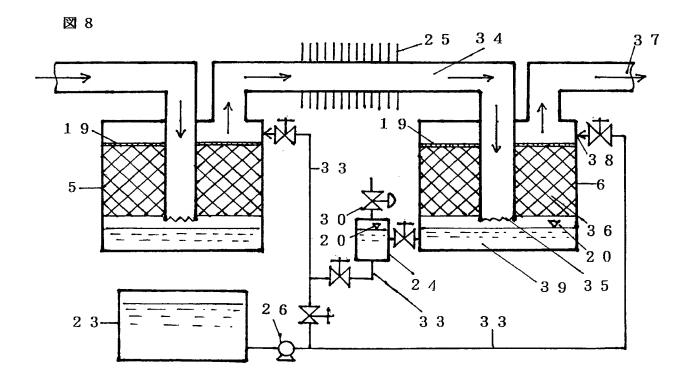
図 6



			*.
		,	
	**		e)







		**
		,

4/4 引用符号の一覧表

1	エンジン	2	排気マニホルド
3	排気ガス通路	4	酸化反応器
5	反応帯装置	6	後処理装置
7	消音器	8, 34	排気ガス流入口
9, 35	排気ガス吹込口	10,36	捕集帯
11,37	排気ガス流出口	1 2	粘度検出部
1 3	ジャケット	14,38	液流入口
1 5	温度検出部	16,39	液溜
1 7	排気ガスバイパス	1 8	液排出口
1 9	フィルター	2 0	液面センサー
2 1	電気ヒーター	2 2	排気ガスバイパスバルブ
2 3	貯槽	2 4	中間槽
2 5	排気ガス冷却器	2 6	ポンプ
3 0	圧空バルブ	3 3	導管

		,
	·	
		•

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00194

	IFICATION OF SUBJECT MATTER C1 ⁷ B01D53/92, 53/56, 53/78, 4	7/00, F01N3/04			
According to	International Patent Classification (IPC) or to both nat	tional classification and IPC			
	SSEARCHED				
	ocumentation searched (classification system followed l Cl ⁷ B01D53/34-53/96 , 47/00, F	by classification symbols) 01N3/04			
Jits Koka	ion searched other than minimum documentation to the uyo Shinan Koho 1926-1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku K Toroku Jitsuyo Shinan K	coho 1996-2000 coho 1994-2000		
	ata base consulted during the international search (name	e of data base and, where practicable, sea	rch terms used)		
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X / Y / A	JP, 3-21320, A (Yasuhiko Takais 30 January, 1991 (30.01.91), Full text, especially, page 1,1 8 to page 2,upper left column; (Family: none)	ower right column; line	1,3-4,7, 9-11,15-16, 20 / 13 / 2,5-6,8, 12,14,17-19		
Y	<pre>Y JP, 8-42330, A (Sanjo Towa K.K.), 13 February, 1996 (13.02.96), Par. No. [0022]; Figs. 1, 3, 4; especially, "exhaust emission disposal device 7" (in Japanese); page 4, column 6; lines 16 to 18 (Family: none)</pre>				
х	JP, 58-58130, A (Chiaki Waseda) 06 April, 1983 (06.04.83), Full text, especially, page 3,l 11 to 14; Fig.1,2 (Family: none)		1,3-5,7, 9-11,15-16, 19-20		
Х	CD-ROM of the specification and request of Japanese Utilit No.33874/1992 (Laid-open No.901	y Model Application			
Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family					
Date of the	Date of the actual completion of the international search 18 January, 2000 (18.01.00) Date of mailing of the international search report 25 April, 2000 (25.04.00)				
	nailing address of the ISA/ Inese Patent Office	Authorized officer			
Facsimile N	0.	Telephone No.			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00194

ategory* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.						
_ategory*	(Hidetoshi Wada), 07 December, 1993 (07.12.93), Par. No. [0006]; Figs. 1, 2 & JP, 5-90132, U	Relevant to claim No.				
х	JP, 51-18270, A (Kabushiki Kaisha Nishimura), 13 February, 1976 (13.02.76), Full text, especially, Claims; page 2, lower right column; lines 2 to 14 (Family: none)	1,3-5,7, 9-11,15-16, 2				
X	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the	1,3-5,7, 9-12,15-16, 2				

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁷ B01D53/92, 53/56, 53/78, 47/00, F01N3/04

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl B01D53/34-53/96, 47/00, F01N3/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1926-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2000年

日本国実用新案登録公報

1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (QUESTEL)

	らと認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X / Y / A	JP, 3-21320, A (高石 靖彦) 30.1月.1991 (30.01.91) 公報全文、特に、p.1,右下欄,8行-p.2,左上欄,18行 参照 (ファミリーなし)	1, 3-4, 7, 9-11, 15-16, 20 / 13 / 2, 5-6, 8, 12, 14, 17-19
Y	JP, 8-42330, A (株式会社三条東和) 13.2月.1996 (13.02.96) 段落【0022】、【図1】、【図3】、【図4】、	13

X C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願目前の出願または特許であるが、国際出願目 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 11.04.00 2 5.04**.00** 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 8014 4 Q 日本国特許庁(ISA/JP) 小川慶子 郵便番号100-8915 V N 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3421

		国际山嶼番号 「し」 「 」 「 」 「 」	0/00194
C(続き).	関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	1用 文林女 及北 如 本体子 2 年 1 年 1 年 1 年 1 年 1 年 1 年 1 年 1 年 1 年		関連する
, , _ ,	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときに 特に、「排気処理装置7」及びp. 4, 第6欄, 第	は、その関連する箇所の表示 516-18行	請求の範囲の番号
	(ファミリーなし)	710 10 1 <i>⊗</i> πα	
Х	JP,58-58130,A(早田 千秋) 公報全文、特に、p.3,左下欄,第11-147 (ファミリーなし)	6.4月.1983(06.04.83) 行及び第1図、第2図参照	1, 3-5, 7, 9-11, 15-16, 19-20
Х	日本国実用新案登録出願4-33874号願公開5-90132号)の願書に添付し を記録したCD-ROM(和田 秀利)7.1 段落【0006】、【図1】、【図2】 & J P, 5-90132, U	た明細書及び図面の内容	1, 3-4, 7, 9-12, 15-16, 20
x	JP, 51-18270, A (株式会社ニ 13.2月.1976(13.02.76) 公報全文、特に、特許請求の範囲及びp. (ファミリーなし)	,	1, 3-5, 7, 9-11, 15-16, 20
x	日本国実用新案登録出願4-67119号願公開6-25509号)の願書に添付しを記録したCD-ROM(渡辺 清一)8.4 段落【0002】、【0007】、【0013】、【図1&JP,6-25509,U	た明細書及び図面の内容 月.1994 (08.04.94)	1, 3-5, 7, 9-13, 15-16, 20
2			